

TRANSLATION OF KOREAN PATENT OFFICE ACTION

NOTICE TO SUBMIT RESPONSE

Patent Applicant

Name: Samsung Electronics Co., Ltd. (Applicant Code: 119981042713)
Address: 416 Maetan-3-dong, Paldal-gu, Suwon-City,
Kyunggi-do, Korea

Attorney

Name: Young-pil Lee et al.
Address: 2F Cheonghwa Bldg., 1571-18 Seocho-dong, Seocho-ku, Seoul,
Korea

Application No.: 10-2000-0080715

Title of the Invention: Chemical mechanical polishing slurry

According to Article 63 of the Korean Patent Law, the applicant is notified that the present application has been rejected for the reasons given below. Any Argument or Amendment, which the applicant may wish to submit, must be submitted by February 16, 2003. An indefinite number of one-month extensions in the period for submitting a response may be obtained upon request, however no official confirmation of the acceptance of a request for an extension will be issued.

Reasons

The invention as claimed in claims 1, 2, and 9 could have been easily invented by one of ordinary skill in the art prior to the filing of the application, and thus this application is rejected according to Article 29(2) of the Korean Patent Law.

1. The invention described in claims 1, 2, and 9 is directed to a polishing slurry, comprising an abrasive, deionized water, a pH controlling agent, and polyethylene imine. Korean Laid-open Patent Publication No. 1998-63482 (dated October 7, 1998), published prior to the present invention, discloses a polishing slurry, comprising alumina, cerium oxide, and silica, and further comprising a high-molecular electrolyte such as polyethylene imine. Because there is little difference between the present invention and the cited reference in that a slurry comprises polyethylene imine and has the same effect, the invention as claimed in claims 1, 2, and 9 could have been easily invented by one of ordinary skill in the art (Article 29(2) of the Korean Patent Law).

Enclosure 1: Korean Laid-open Patent Publication No. 1998-63482

16 December 2002

Sung-Keun Choi/Examiner
Precision Chemicals
Examination Division 3
Korean Industrial Property Office

KOREAN PATENT OFFICE ACTION

출력 일자: 2002/12/18

발송번호 : 9-5-2002-044417570

수신 : 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2

발송일자 : 2002. 12. 16

층

제출기일 : 2003. 02. 16

이영필 귀하

137-874

특허청 의견제출통지서

(3718)

출원인 명칭 삼성전자 주식회사 (출원인코드: 119981042713)

주소 경기 수원시 팔달구 매탄3동 416번지

대리인 성명 이영필 외 2 명

주소 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2층

출원번호 10-2000-0080715

발명의 명칭 씨엠피 연마액

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지 하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서 또는/및 보정서를 제출하여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

이 출원의 특허청구범위 제1항, 제2항 및 제9항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

본원발명의 청구범위 제1항, 제2항 및 제9항은 연마제, 탈이온수, pH조절제 및 폴리에틸렌이민을 포함하는 연마액에 관한 것으로 본 출원전에 공개된 국내공개특허공보 특1998-63482(1998. 10. 7)호의 폴리싱 슬러리에 있어서 알루미늄, 산화세륨, 실리카 등의 연마입자를 포함하고 폴리에틸렌이민 등의 고분자 전해질을 추가로 포함하는 폴리싱 슬러리가 기재되어 있어 연마제에 폴리에틸렌이민을 포함하는 연마액의 조성 및 작용효과에 있어 특이한 차이점이 없으므로 본원은 통상의 지식을 가진자가 상기 인용참증으로부터 용이하게 발명할 수 있는 정도의 것으로 특허법 제29조 제2항의 규정에 의거 특허받을 수 없습니다.

[첨부]

첨부1 국내공개특허공보 특1998-63482호 사본1부 끝.

2002. 12. 16

특허청

심사3국

정밀화학 심사담당관실

심사관 최성근

<<안내>>

문의사항이 있으시면 042-481-5575 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

PUBLICATION

(51) IPC Code: H01L21/304

(11) Publication No.: P1998-063482

(43) Publication Date: 7 October 1998

(21) Application No.: 1997-048178

(22) Application Date: 23 September 1997

(71) Applicant:

Jeffrey L. Forman

International business machines corporation

(72) Inventor:

Maria Launay

(54) Title of the Invention:

Polishing Process for Planarization and Slurry

Abstract:

Provided is a slurry which includes polishing grains and has a normal stress effect. The slurry further includes non-polishing grains and has a decreased polishing rate at a recess, while the polishing grains maintain a high polishing rate at an elevation. Thus, a planarization process is improved.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ H01L 21/304	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특 1998-063482 1998년 10월 07일
(21) 출원번호	특 1997-046178	
(22) 출원일자	1997년 09월 23일	
(30) 우선권주장	.60/033,278 1996년 12월 09일 미국 (US) 8/789,229 1997년 01월 24일 미국 (US)	
(71) 출원인	인터내셔널비지네스머신즈코퍼레이션	포만제프리엘
(72) 발명자	미국 뉴욕주 10504 아몬크 로네이마리아	
(74) 대리인	미국 뉴욕주 10510 브라이머클리프 매너 스캐보로우 로드 629 김향세, 장성구	

심사청구 : 있음

(54) 평면화를 위한 폴리싱 공정과 슬러리

요약

본 발명은 연마 입자를 포함하고, 법선 변형력 효과(normal stress effect)를 나타내는 슬러리에 관한 것이다. 슬러리는 추가로 비-폴리싱 입자를 함유하여 저도부(recess)에서 감소된 폴리싱 속도를 나타내는 반면, 연마 입자는 고도부(elevation)에서 높은 폴리싱 속도를 유지한다. 이로써 개선된 평면화가 이루어 진다.

도표도

도 3

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 폴리싱의 조건을 나타내는 실린더형 좌표계를 예시한다.
도 2는 회전 디스크 간에 전단을 받는 중합체성 유체에서 상승하는 제 1 법선 변형력 차이, $\sigma_1(X)$ 의 예시이다.
도 3은 본 발명에 따른 전단에 기인한 피복된 입자와 미피복된 입자의 상대 위치를 예시하고, 여기서 웨이퍼는 폴리싱 동안 뒷면이 아래로 놓인다.
도 4는 본 발명에 따라 성취된 평면화를 예시한다.
도 5는 본 발명에 따르지 않고 수득된 표면 프로파일을 나타낸다.
도 6은 본 발명에 따라 수득된 표면 프로파일을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 슬러리 조성물에 관한 것이다. 슬러리 조성물은 폴리싱에 유용하고, 특히 극속 전자 공학 산업에서 표면을 평면화하기 위해 유용하다. 또한 본 발명은 거울과 렌즈의 볼록표면, 오목표면 등과 같이 구조물의 크기에 대한 곡률 반경이 크거나 또는 폴리싱될 표면 변동을 갖는 비평면화된 표면을 폴리싱하기에 매우 유용하다. 본 발명은 이전에 가능한 것 보다 상당히 큰 정도의 평면화를 달성할 수 있게 한다. 본 발명은 스크래치를 일으키지 않으면서 경도가 증가된 폴리싱 패드를 사용가능하게 한다.

역사적으로, 폴리싱의 목표는 평면성 표면으로부터 스크래치를 없애는 것이다. 날카로운 정점에서의 폴리싱 속도는 정점에서의 변형력 집중에 의해 홈에서의 속도에 비해 크다. 자동적으로 정점은 제거된다.

이와 대조적으로, 극속 전자 공학 산업에서 폴리싱의 목표는 스크래치가 없는 표면을 평면화시키는 것이다. 매우 종종 큰 규모를 고려할 경우 표면 형태는 대부분의 용착 공정의 정형적인(conformal) 성질로부터 생성되는 넓은 골(valley)에 인접한 넓은 고원(plateau)을 포함한다. 넓은 고원은 상당한 변형력

접속을 나타내지 않으므로, 이들은 넓은 골짜기에 비해 더 신속히 폴리싱되지 않는다. 결과적으로, 폴리싱은 평면화를 달성하기에 불충분하고, 종말 표면 형태(계단)는 제한된 정도에만 평면화된다.

구조물이 넓을 수록, 보다 평면화가 어려워진다. 연성 패드가 경성 패드에 비해 보다 정형적이므로, 이의 사용은 실제적으로 평면화의 가능성을 배제한다. 경성(강성) 패드의 사용은, 평면화의 관점에서 보다 선호되지만, 부합성이 감소는 하지만 이는 사라지지는 않으므로 아직까지 문제점들을 해결하지 못하고 있다. 또한, 경성 패드는 연마에 의한 표면상의 스크래치 또는 폴리싱 파편을 초래하고, 상기 스크래치는 단점을 유발할 수 있으므로 허용될 수 없다.

평면화의 요건은 SiO₂의 얇은 트렌치 단리(shallow trench isolation: STI) 적용시 가장 엄격한데, 이는 상기 구조물이 기전이고, 모든 후속층이 표면 지세의 비-평면성을 복제하기 때문이다. 진정한 평면화 폴리싱 공정의 부족으로 인해, 현재 이 문제점은 골 영역을 고원 영역의 높이로 상승시키는 의사 구조(dummy structure) 또는 폴리싱-중단의 용착에 의해 착수된다. 이는 가외의 디자인 노력, 가외의 패턴화, 가외의 용착, 반응성 이온 식각, 폴리싱 단계를 필요로한다. 이러한 고가의 부속 단계의 총 수는 종종 6 단계에 달하지만, 본래의 폴리싱 공정의 평면화가 효율적일 경우, 1단계로 충분하다.

산화물 평면화에 관하여서, 산화를 폴리싱은 금속 폴리싱에 비해 보다 적은 정도로 평면화된다는 사실을 이해하는 것이 중요하다. 이 문제점은 중간수준의 유전체에서 산화물의 초기 두께를 증가시킴으로써 감소되는데, 이는 증가량이 제거될 경우 평면화가 개선되기 때문이다. 이러한 시도는 평면화의 비용을 증가시키면서, 평면화의 정도는 매우 큰 규모의 통합 설계에 충분히 양호하지 않다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 저도부(골)에 비해 고도부(고원)에서 상당히 빠른 폴리싱 속도를 갖고, 이에 따라 이전에 가능한 것에 비해 상당히 큰 평면화도를 달성하는 평면화 공정을 제공하는 것이다. 본 발명은 또한 한 스크래치를 일으키는 폴리싱 파편을 피복시키는 방법에 의해 스크래치를 일으키지 않으면서 보다 경성인 패드를 사용할 수 있도록 허용한다.

본 발명의 구성 및 작용

보다 상세하게, 본 발명은 연마 입자를 함유하고 법선 변형력 효과를 나타내는 폴리싱 슬러리에 관한 것이다. 본 발명의 슬러리 조성물은 현탁된 입자의 일부분을 함유하고, 이 입자는 감소되거나 삭감된 폴리싱 작용과 법선 변형력 효과를 나타내고, 즉 이들은 패턴상의 저도부내로 상승하고, 이곳에서 폴리싱 속도는 감소한다. 이는 바람직하게 연마 입자와 고분자전해질을 함유하는 슬러리에 의해 달성된다. 고분자전해질은 일부의 연마 입자들에 흡착되고, 저도부에서 폴리싱 속도를 감소시키는 법선 변형력 효과를 나타낸다. 고분자전해질의 농도는 연마 입자의 약 5 내지 50중량%이다.

대안의 특이적 실시태양에 따라, 폴리싱 슬러리는 연마 입자와 수불용성 중합체 입자를 함유할 수 있다. 추가의 특이적 실시태양은 연마 입자와 계면활성제 미셀(micelle)을 함유하는 폴리싱 슬러리에 관한 것이다.

본 발명은 또한 표면의 평면화에 관련된다. 공정은 상술된 슬러리를 평면화될 표면에 제공하는 것을 포함한다. 이어서 표면을 폴리싱 패드, 바람직하게는 강성 폴리싱 패드와 접촉시킴으로써 평면화하여 인자판과 캐리어의 고 회전 속도에 의해 슬러리에 고속의 전단을 제공한다.

또한 본 발명은 거울과 렌즈의 볼록표면, 오목표면 등과 같이 구조물의 크기에 대한 곡률 반경이 크거나 또는 폴리싱될 표면 변동을 갖는 비평면화된 표면을 폴리싱하기 위해 사용될 수 있다. 저도부내로 중합체 입자를 상승시키는 법선 변형력 효과의 성분을 사용(이는 폴리싱 속도를 감소시키고 미시적 규모의 평면화를 이룩한다)하는 것 이외에, 중합체가 폴리싱될 표면의 중심을 향해 축방향으로 이동하는 경향을 갖는 법선 변형력 효과의 또다른 관점은 표면의 미시적 성형, 예로써 곡률 생성을 위해 사용될 수도 있다.

본 발명에 따라, 연마 입자를 함유하고 법선 변형력 효과를 나타내는 폴리싱 슬러리가 제공된다. 일부 비-뉴턴 중합체 용액과 중합체성 유체의 비선형성 탄성은 전단 방향에 수직으로 일어나는 법선 변형력 차이가 발전되는 것이 자명하다. 이 효과를 설명하기 위해, 견고한 두개의 평행 디스크 사이에서 비틀림 유동에 의한 폴리싱 조건을 추정할 수 있고, 실린더형 좌표계, z, θ, r 를 사용한다(도 1). $z=0$ 에서 하나의 디스크는 Ω_1 의 각속도를 갖고, $z=d$ 에서 다른 디스크는 Ω_2 의 각속도를 갖고, $\Omega = \Omega_1 - \Omega_2 = 0$ 이다.

전단 속도는 $X=r^2\Omega/d$ 이고, 이때 r 은 디스크의 중심으로부터 반경 거리이다. 전단 변형력 $T_z = T_{\theta z} = 0$ 이고, $T_{\theta\theta} = \tau(X)$ 이다. 제 1 법선 변형력 차이, $T_{zz} - T_{\theta\theta} = \sigma(X)$ 가 특히 중요하다.

제 1 법선 변형력 차이는 유체가 두 회전판 사이에서 방사상 내부로 유동하도록 하고, 판을 분리시키는 경향이 있다. 상부 디스크내에 구멍을 천공시키고, 이 구멍을 통해 모세관을 넣음으로써 모세관내에서 유체가 상승하게 된다. 이는 도 2에 예시되어 있다. 전단 속도가 높아질 수록 $\sigma(X)$ 는 더욱 증가한다. 중합체 용액의 경우 $\sigma(X)$ 는 $\tau(X)$ 에 비해 크고, 뉴턴 유체의 경우 $\sigma = 0$ 이다.

선행 분야에서 사용된 폴리싱 슬러리는 연마 입자의 수성 현탁액이고, 이는 뉴턴 행태를 나타내는데, 즉 제 1 법선 변형력 차이는 0이다. 그러나, 자체로서 용액중 법선 변형력 효과를 나타내고 연마 입자 상에 흡착되는 본 발명에 따른 상기 고분자전해질을 첨가함으로써 비-뉴턴 행태가 부여될 수 있다. 고분자전해질은 동일한 행태를 연마 입자에 부여한다. 고분자전해질은 중합체 쇄와 작용기를 함유하고, 전자 전달에 의해 상이하게 하전된 표면상에 화학적으로 흡착될 수 있다. 연마 입자의 표면으로 매

우 유인되는 고분자이온은 랑그뮈어(Langmuir)형의 흡착 행태를 달성하고, 중합체는 단층 차폐가 이루어질 때까지 연마 입자의 표면에 편평하게 놓인다. 고분자이온은 물론 단층의 형성 뿐만 아니라 작동판(웨이퍼)의 표면에 흡착할 것이다.

본 발명자에 의해 인식되는 관점중 중합체-피복된 연마 입자에 관한 것은 하기와 같다:

1. 폴리싱 작용이 크게 감소되고, 이에 따라 폴리싱 속도가 감소된다.
2. 중합체-피복된 연마 입자는 중합체층 거대분자로서 작용하고, 이는 전단 방향에 수직으로 저도부 공간내로 상승한다(도 2).

한편, 본 발명자들에 의해 인식되는 관점중 미피복된 연마 입자에 관한 것은 다음과 같다:

1. 폴리싱 속도는 미피복된 연마 입자의 용적-농도에 따라 좌우된다.
2. 미피복된 입자는 전단의 방향에 수직으로 저도부 공간내로 상승하지 않는다.

평면화를 달성하는 이들의 관찰사항을 이용하기 위해, 연마 현탁액중 고분자전해질의 양은 일부의 입자들이 고분자전해질로 피복되고, 다른 일부의 연마 입자들이 미피복된 채로 남도록 한다. 또한, 본 발명에 의해 인식된 관점중 피복되고 미피복된 연마 입자 모두를 함유한 슬러리에 관한 것은 하기와 같다:

1. 법선 변형력 효과는 미피복된 입자로부터 피복된 입자를 분리시킨다. 피복된 입자는 패턴(골)의 저도부에서 상승되고 축적되는 반면, 미피복된 연마 입자는 슬러리의 보다 낮은 부분, 즉 패턴의 고도부(필드)에 남겨진다(도 3에 예시된 바와 같다). 도 3에서, ⊙은 피복된 입자를 나타내고 ·는 미피복된 입자를 나타낸다. 평면화될 표면은 폴리싱 패드상에서 윗면이 아래로 향하게 위치시킨다.
2. 중합체-피복된 입자는 패턴의 저도부에서 축적되고, 이들이 거의 폴리싱 작용을 하지 않기 때문에 저도부에서의 폴리싱 속도는 매우 느리다.
3. 미피복된 연마 입자는 패턴의 고도부 또는 필드에서 축적되고, 이들은 폴리싱 작용이 감소되지 않으므로, 여기서 폴리싱의 속도는 빠르다.
4. 고도부에서의 빠른 폴리싱 속도와 저도부(골)에서의 느린 폴리싱 속도에 의해 도 4에 도시된 바와 같이 평면화가 유도되고, 이때 정선은 폴리싱 전의 프로필을 나타내고 실선은 폴리싱 후의 프로필을 나타낸다.

또한 본 발명의 바람직한 관점에 따라, 폴리싱 패드는 하기 특징을 소유해야 한다:

1. 폴리싱 패드는 바람직하게 강성이고, 패턴의 침몰된 영역내로 완전히 변형되지 않는데, 이는 완전 변형될 경우 피복되고 미피복된 연마 입자의 분리를 위한 공간이 없기 때문이다. 강성에 대한 이러한 선호도에 의해 보다 경성인 패드의 사용을 필요로 한다. 보다 경성인 패드는 폴리싱 파편에 의한 스크래치를 초래하는 경향이 있다. 이러한 문제점은 일부의 연마 입자들을 피복하기 위해 상기 고분자전해질을 사용함으로써 해결되고, 이는 폴리싱 파편을 위한 분산제로서 작용하기도 한다. 폴리싱 파편을 분산시키는 것은 스크래치를 방지하고, 보다 경성인 패드의 사용을 허용한다. 본 발명에 따른 보다 경성인 패드는 통상의 슬러리에 비해 3배 이상의 평면화 비를 달성하는 것으로 정의되고, 이때 평면화 비는 최종 단계(폴리싱 후) 높이로 나뉜 초기 단계 높이를 지칭한다. 따라서, 본 발명에 사용하기에 적합한 보다 경성인 패드는 무리한 실험없이 상기 기재사항을 이해하면 당해분야의 숙련가에 의해 쉽게 측정될 수 있다.

2. 바람직하게 폴리싱 패드는 천공이 없는 평면이어야 한다. 천공이 존재할 경우, 피복된 입자는 여기서 축적되고, 평면화될 웨이퍼상 패턴의 저도부에서 이의 수는 감소한다.

바람직하게, 슬러리는 연마 입자와 고분자전해질을 포함한다. 고분자전해질은 연마 입자에 관한 이온 전하와 상이한 전하의 이온 잔기를 갖는다. 예를 들면, 연마 입자에 관한 이온 전하가 음이온성(즉, 네가티브)일 경우 고분자전해질은 양이온성이고, 연마 입자에 관한 이온 전하가 양이온성일 경우 고분자전해질은 음이온성이다. 연마 입자에 관한 전하가 중성일 경우, 고분자전해질은 양이온성 및/또는 음이온성일 수 있다.

고분자전해질이란 용어는 고분자이온을 함유하는 기재를 지칭하고, 이는 다수의 이온화 기를 갖는 거대 분자이다. 고분자전해질 기재의 전자중성화를 방지하기 위해, 고분자이온 전하는 반대이온, 전형적으로 H^+ 또는 Na^+ 등과 같은 저분자량의 이온에 의해 보충되어야 한다. 대부분의 미하전된 중합체와는 달리, 고분자전해질은 일반적으로 물 등의 극성 용매에 가용성이다. 수성 용액중 양성자화 평형에 관하여, 이들은 폴리산, 폴리염기, 그리고 산성과 염기성 기가 모두 존재할 경우 양성고분자전해질로 분류될 수 있다.

고분자전해질은 슬러리에 법선 변형력 효과를 부여한다. 용액에서, 고분자전해질은 법선 변형력 효과를 나타내고, 연마 입자상에 이들이 흡착하면 입자에 동일한 행태를 부여한다. 이는 법선 변형력 효과를 나타내지 않는 선행 분야의 폴리싱 슬러리와 상이하다.

평면화를 달성하기 위한 본 발명에 따라서, 연마 현탁액중 고분자전해질의 양은 일부의 입자들이 고분자전해질에 의해 피복되는 반면 또다른 일부의 연마 입자들이 미피복된채로 남도록 하는 양이다. 이를 달성하기 위해, 고분자전해질은 슬러리중 연마 입자의 약 5 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 30중량%, 가장 바람직하게는 약 20중량%이다. 이를 비는 연마 입자와 고분자전해질의 상대 크기에 따라 어느정도 좌우된다.

고분자이온이 폴리싱 연마 입자에 결합할 수 있는 이온화 기 또는 정착 기(anchor group)로는:

1. 예를 들면 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(메틸 메타크릴산), 폴리(말레산) 또는 포화되거나 불포화된 폴리(카복실산)에서 카복실 기와 같은 산성 기. 또한 중합체내로 혼입된 인산 및/또는 설폰

산 기도 산성 작용기로서 작용할 수 있다.

2. 아미노, 아미드, 이미드, 비닐 피리딘, 피페리딘, 피페라진 유도체에 의한 중합체 등의 질소 함유 기를 포함하는 염기성 기가 포함된다.

연마 입자의 표면에 대해 높은 결합 에너지를 갖는 고분자이온의 경우, 이는 높은 전하 밀도를 갖는 것이 바람직하다. 전해질의 첨가는, 예를 들면 폴리아크릴산 등의 약한 폴리산의 강도를 증가시키고, 이에 따라 연마 입자상에 이의 흡착성을 증가시킨다. 예로써 실시예 2를 참조한다.

연마제의 표면에 대해 강한 결합 에너지를 갖는 고분자전해질의 경우, 폴리산은 염기성 특성을 갖는 연마제를 피복하기 위해 사용되어야 하고, 알루미늄 연마제용의 폴리(아크릴산) 등이 있다. 한편, 폴리염기는 산성 특성을 갖는 연마제를 피복하기 위해 사용되어야 하고, 예로써 실리카 연마제를 피복시키는 폴리(에틸렌아민)이 있다. 산화지르콘 또는 산화세륨 등과 같이 거의 중성 특성을 갖는 폴리성 연마제는 산성 또는 염기성 고분자이온 또는 양성고분자전해질로 피복될 수 있다.

하기 표 1은 본 발명에 적합한 일부 이온화 섹 분자를 예시한다.

[표 1]

평면화 슬러리에 사용되는 이온화 섹 분자의 예

폴리(아미노산)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)---} \right]_n$
폴리(아미드-아민산)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)---C(=O)---} \right]_n$
폴리(아민산염)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)---} \right]_n$
폴리(아크릴산) 및 폴리(비닐산)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH(COO}^-\text{)---} \right]_n$
폴리(아민산염)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)---} \right]_n$
폴리(아민산염)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)---} \right]_n$
폴리(아민산염)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)---} \right]_n$
폴리(아민산염)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH(NH}_2\text{)---} \right]_n$

특히, 고분자전해질 첨가제에서, 단량체 단위의 반복수인 n은 바람직하게 5 내지 200의 범위내이어야 하고, 이는 약 500 내지 10,000의 고분자전해질의 바람직한 분자량을 이끌어 낸다.

극소 전자 공학 산업에서 거의 모든 산화를 폴리성은 알칼리 pH 범위에서 콜로이드성 실리카 슬러리를 적용한다. 본 발명에 따라, 바람직하게 평면화 고분자이온 첨가제는 질소 함유 기, 예로써 아미노, 아미드, 이미드, 비닐 피리딘, 피페리딘 또는 피페라진 유도체를 갖는다. 가장 바람직한 첨가제는 분자량이 약 2,000인 폴리에틸렌아민이다. 평면화 슬러리의 pH는 9 내지 11이어야 한다. 콜로이드성 실리카 폴리성 슬러리는 실리카 입자와 탈이온화수로 구성되므로, 평면화 슬러리를 제조하는 것은 수성 실리카 슬러리를 원하는 고형 농도로 희석시키고, 원하는 양의 폴리에틸렌아민 수용액을 첨가하고, 사용전 1시간 이상 동안 교반하여 졸액 평형에 도달하도록 하는 것을 포함한다. 천공을 함유하지 않거나 엠보싱된 패턴이 아닌 모든 경성 폴리성 패드는 바람직하게 상기 평면화 슬러리와 함께 사용될 수 있다.

ZrO₂와 CeO₂ 연마제는 SiO₂를 폴리성하기 위해 사용될 수도 있다. 등전점은 거의 중성이므로, 산성과 염기성 고분자이온은 이들상에 흡착하고, 이에 따라 폴리(아크릴산)와 폴리에틸렌아민은 산화지르콘과 산화세륨 슬러리를 위한 평면화 첨가제로서 작용할 수 있다. 구조상에 질소-함유 기와 카복실 기 둘다를 갖는 고분자전해질, 예로써 폴리(아미노산)과 양모늄 폴리아크릴레이트는 마찬가지로 유용하다. 첨가제의 분자량은 바람직하게 50 내지 10,000 범위이다. 천공을 함유하지 않거나 엠보싱된 패턴이 아닌 모든 경성 폴리성 패드는 바람직하게 상기 평면화 슬러리와 함께 사용될 수 있다.

금속 평면화 영역에서, 본 발명의 가장 중요한 적용은 알루미늄과 알루미늄 합금 평면화이다. 한 예시적 공정에 대한 상세한 설명을 실시예에 기술하고 있다.

알루미늄 평면화의 경우, 전형적인 슬러리는 알루미늄 연마제와 질산제2형 산화제를 함유한다. 본 발명에 따라, 바람직하게는 카복실-함유 고분자전해질(예: 폴리(아크릴산))이 사용된다. 고분자이온 첨가제는 평면화를 개선하고, 상기 폴리성 공정에서 관찰되는 바와 같이 산화물의 스크래치를 방지한다.

구리 폴리싱의 경우, 전형적으로 알루미늄 슬러리와 산성 산화제가 사용된다. 본 발명에 따라, 바람직하게는 카복실-함유 고분자전해질, 예로써 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리말레산이 사용된다. 고분자이온 첨가제는 평면화를 개선시키고, 경성 패드에 의해 발생하는 스크래치를 방지한다.

연마 입자의 일부분을 피복하는 고분자전해질 뿐만 아니라, 슬러리는 바람직하게 폴리싱 파편을 분산하기 위한 분산제를 포함하고, 이로써 스크래치 발생을 방지하고 보다 경성의 폴리싱 패드의 사용을 허용한다. 높은 전하 밀도를 갖는 저분자량의 고분자이온은 폴리싱 파편 분산제로서 작용할 수 있으므로, 고분자전해질이 적절하게 선택될 경우 두가지 모두의 기능을 수행할 수 있다. 특히, 고분자전해질 첨가제에서, 단량체 단위의 반복수인 n 은 바람직하게 5 내지 200의 범위내이어야 하고, 이는 약 500 내지 10,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 5,000, 가장 바람직하게는 약 2,000의 고분자전해질의 바람직한 분자량 범위를 이끌어 낸다. 고분자전해질이 분산제로서 작용하지 않는 경우, 슬러리는 부정형의 폴리인산염, 아크릴아미드 중합체, 폴리말레이트, 타닌산, 리그닌, 알긴산 등의 통상의 분산제를 포함할 수 있다.

사용된 연마 입자는 통상적으로 사용되는 것 뿐만 아니라 통상의 연마 입자를 함유한 폴리싱 슬러리와 2가 희토류 이온 또는 이의 콜로이드성 수산화물의 현탁액 - 이의 적용시 실시예에 제시된 바와 같이 희토류 이온은 이의 보다 높은 원자가 형태이다 - 을 포함한다. 일부 적합한 희토류의 예는 Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} 또는 콜로이드성 수산화물의 현탁액(예: $Ce(OH)_3$)이다. 2가 희토류 또는 희토류 수산화물 콜로이드는 슬러리에서 산화 촉매와 애 이온의 원료로서 작용한다.

공계류중인 미국 특허원 제 — 호(FI-996-106)(이의 전체 개시는 본원에 참고로 인용되어 있다)에 개시된 바와 같은 2가 희토류 첨가제는 폴리싱 슬러리의 일부분일 수 있다.

적합한 연마 입자의 예로는 알루미늄, 산화세륨, 실리카, 산화지르콘이 있다. 적절한 연마 입자는 전형적으로 약 30 내지 약 200nm, 바람직하게는 약 75 내지 약 100nm의 입자 크기를 갖는다.

고분자전해질을 함유하는 슬러리 조성물은 바람직하게 이미 연마 입자가 함유되어 있는 슬러리에 고분자전해질을 첨가함으로써 제조되고, 이로써 일부의 연마 입자들은 동일 반응계에서 피복된다. 대안의 절차에서, 일부의 연마 입자들을 예비피복하고, 미피복된 나머지 연마 입자를 함유하는 슬러리와 혼합할 수 있다. 또한, 연마 입자 일부분을 예비처리하여 이들이 슬러리에 비해 고분자전해질의 흡착에 더욱 강수성하도록 하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 2가 희토류 원소의 보다 높은 원자가 형태의 염 또는 질산제2철 등의 다른 산화물은 상기 목적에 적합하다.

대안의 양태에 따라, 비수용성 중합체는 고분자전해질로 피복된 연마 입자에 대신 또는 이에 부가하여 비폴리싱된 입자로서 사용될 수 있다. 적합한 합성 유기 중합체로는 폴리스티렌, 부타디엔 고무, 수-분산성 폴리우레탄 분말이 있다. 중합체는 서브미크론 분말 입자의 형태이다. 경우에 따라, 중합체 입자는 소듐 라우릴 설페이트 등의 계면활성제로 처리하여 이들을 친수성화 시킬 수 있다.

사용될 경우, 중합체 입자는 전형적으로 슬러리중 연마 입자의 약 5 내지 약 50중량%, 보다 전형적으로는 약 15 내지 약 30중량%, 바람직하게는 약 20중량%이다.

추가 양태에서, 계면활성제 미셀은 고분자전해질로 피복된 연마 입자 대신 또는 이에 부가하여 비폴리싱 입자로서 사용될 수 있다. 응집물로 결속하는 임계 미셀 농도(CMC) 이상의 농도인 계면활성제 분자 또는 이온을 미셀이라 지칭한다. 수용액에서 미셀중 계면활성제 이온의 배향은 친수성 잔기가 물에 노출되도록 하는 배열이다. 매우 증중 미셀은 20 내지 100개의 응집수를 나타내는 구형이다. 예를 들면 알루미늄 슬러리에 사용되는 상기 실험을 위해, 소듐 라우릴 설페이트 계면활성제는 CMC 이상의 농도, 전형적으로는 약 0.1 내지 약 2중량%, 바람직하게는 약 0.25중량% 이상으로 사용될 수 있다. 물론, 계면활성제는 경우에 따라 양이온성, 음이온성, 비이온성일 수 있다. 계면활성제 농도는 연마 농도에 의존하지 않는다.

경우에 따라, 비폴리싱 입자의 상기 둘 이상의 유형의 혼합물이 사용될 수 있다.

슬러리는 수성 슬러리가 바람직하지만, 슬러리의 적어도 일부가 법선 변형력 효과를 나타낸다면 비수계 슬러리, 예로써 폴리실록산 유체와 세탄중 폴리이소부틸렌 또는 수계와 비수계 슬러리의 혼합물이 본 발명에 포함된다.

폴리싱 또는 평면화의 파라미터는 과도한 실험을 행하지 않고도 상기 개시를 이해한다면 당해분야의 숙련가에 의해 측정될 수 있다. 예를 들면, 폴리싱 패드와 웨이퍼의 회전 속도는 약 10 내지 약 150rpm이고, 압력은 약 2 내지 약 10psi이다. 웨이퍼는 적경이 100 내지 300mm 범위일 수 있다. 거울 또는 렌즈를 폴리싱할 경우, 낮은 속도가 전형적으로 사용된다. 이는 보다 많은 양의 비폴리싱 입자 및/또는 보다 낮은 압력을 사용함으로써 달성된다.

하기 비-제한적인 실시예는 추가로 본 발명을 예시하기 위해 제시되어 있다.

자기적으로 교반되는 용기내로 약 4g의 탈이온화수를 첨가하고, 이어서 정점 입자 크기가 75nm이고 고형분 함량이 6중량%인 약 1g의 콜로이드성 수성 알루미늄 슬러리를 첨가한다. 약 21g의 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 를 약 1g의 탈이온화수에 용해시키고 상기에 첨가한다. 슬러리를 20분 이상 동안 교반한 결과 알루미늄 함량이 1중량%인 약 6g의 슬러리를 수득하였다. 산화세륨 염은 산화제로서 작용한다.

폴리싱할 웨이퍼는 100 $\mu m \times$ 100 μm 치수의 선-결합 패드를 갖고, 식각 깊이는 0.8 μm 이다. 폴리싱 전의 표면 프로파일은 표면상에 0.8 μm 계단을 나타내고, 바람직한 정형적인 용착을 나타낸다. 이들은 평면화하기 요구되는 계단이다.

로델 코포레이션(Rodel Corporation)으로부터 제작된 연성 폴리우레탄 패드인 폴리텍스(Polytex)TM가 사

용되는데, 보다 경성 패드를 사용하면 알루미늄 필름을 스크래치하는 흑색 파편(black debris)을 생성하기 때문이다. 다른 금속화 레벨상의 스크래치는 단기 수율을 감소시킨다.

1.1 μ m 두께의 Al-0.5중량% Cu 합금 필름의 폴리싱은 웨스텍 372 폴리싱기상에서 폴리싱 패드 위에 놓인 폴리싱된 웨이퍼와 함께 6psi의 하력(downforce)과 2psi의 배압에 의해 수행되었다. 인자판의 회전은 75rpm이었고, 캐리어의 경우 50rpm이었다. 슬러리 유속은 200ml/분이었다.

도 5는 알루미늄 합금의 제거후 패드의 표면 프로필을 나타낸다. 패턴은 둥글어지지만 계단 높이는 동일하게 0.8 μ m로 유지되어 평면화는 발생하지 않았다.

자기적으로 교반되는 용기내로 약 3%의 탈이온화수를 첨가하고 이어서 정점 입자 크기가 75nm이고 고형분 함량이 6중량%인 약 1%의 콜로이드성 수성 알루미늄 슬러리를 첨가한다. 약 21g의 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 를 약 1%의 탈이온화수에 용해시키고 상기 슬러리에 첨가하고 20분 이상 동안 교반한다. 그 다음으로 약 20ml의 65중량% 폴리(마크릴산)용액 - 폴리(마크릴산)의 분자량은 2,000이다 - 을 슬러리에 첨가하고, 폴리(마크릴산)를 측정할 계량 실린더를 1%의 탈이온화수로 세척하여 슬러리에 넣는다. 슬러리를 1시간 이상 동안 교반하여 혼합 평형에 도달시킨다.

제조된 슬러리는 6%이고, 이는 1중량%의 알루미늄과 약 0.2중량%의 폴리(마크릴산)를 함유한다. 산화제로서 작용하는 것 이외에, 산화제를 얻은 또한 알루미늄 연마제상의 폴리(마크릴산)의 혼합을 촉진시킨다.

평면화를 위해, 비교실시에 1에 사용된 것 보다 경성인 패드를 사용한다. 패드는 프루덴버그 컴퍼니(Freudenberg Company)로부터 제조된 페드로 패드(Pedro pad)를 이용할 수 있다. 이는 부직 패드로서 1.5 내지 3인치 길이로 절단된 레이온 섬유를 배치함으로써 제조된다. 후속적으로, 마크릴계-부타디엔 고무 결합제를 섬유상에 놓고, 결합제를 경화시켜 원하는 정단성을 수득한다. 비교 실시예 1에서 상술된 바와 동일한 폴리싱 조건과 웨이퍼를 사용한다. 흑색 파편 형성이 폴리싱동안 관찰되지 않는다. 폴리싱에 의한 선 결합 패드를 둘러싸는 필드로부터 알루미늄 합금을 제거한 후의 패드 표면 프로파일은 도 6에 도시되어 있다. 이 도면은 단지 0.06 μ m의 계단 높이를 나타내고, 이는 평면화시 선행 분야의 0.8 μ m 단계 높이로부터 본 발명의 공정에 의한 0.06 μ m 계단 높이로 1차 이상의 양적 개선을 나타낸다.

보다 경성인 페드로 패드를 사용함을 제외하고 비교 실시예 1을 반복한다. 폴리싱 동안 상당량의 흑색 파편 형성이 관찰되고, 알루미늄 필름은 극도로 스크래치되고, 극소 전자 공학 적용에 이를 사용할 수 없도록 한다. 폴리싱후 계단 높이는 0.2 μ m이지만, 대부분의 적용분야에 있어서 너무 크다.

발명의 효과

비교 실시예 3과 실시예 2를 비교하면 본 발명의 중요성이 입증된다. 예를 들면, 고분자전해질 첨가제는 평면화를 개선시킬 뿐만 아니라 흑색 파편을 분산시킴으로써 보다 경성인 패드를 사용할 수 있도록 한다. 흑색 파편은 폴리싱에 의해 제거된 알루미늄 입자로 구성된다. 이는 표면에 경성의 원(native) 산화물을 발전시키고, 웨이퍼를 스크래치한다. 고분자전해질은 본 발명에 따라 이들 입자에 결합하고, 이들을 피복시켜 스크래치 작용을 방지한다. 사실, 금속화의 제 1 레벨상에서 실시예 2의 절차를 사용할 경우, 본 발명을 추구하는 실시예 2에 따른 단기 수율은 95% 이상이었으며, 반면 금속화의 제 1 레벨상에서 비교 실시예 3을 사용할 경우 비교 실시예 3으로부터의 단기수율은 심각한 스크래치에 의하여 0%였다.

(57) 청구의 범위

- 청구항 1. 폴리싱 슬러리(polish slurry)에 있어서,
연마 입자를 포함하고, 법선 변형력 효과를 나타내는 폴리싱 슬러리.
- 청구항 2. 제 1 항에 있어서,
상기 연마 입자에 연관된 전하와 상이한 전하의 미온 잔기를 갖는 고분자전해질을 추가로 포함하고, 상기 고분자전해질의 농도가 상기 연마 입자의 약 5 내지 50중량%인 슬러리.
- 청구항 3. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질이 산성 기를 포함하는 슬러리.
- 청구항 4. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질이 염기성 기를 포함하는 슬러리.
- 청구항 5. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질이 양성고분자전해질인 슬러리.
- 청구항 6. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질의 분자량이 약 500 내지 약 10,000인 슬러리.
- 청구항 7. 제 6 항에 있어서,
상기 고분자전해질이 폴리에틸렌이민인 슬러리.

- 청구항 8. 제 6 항에 있어서,
상기 고분자전해질이 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리말레산으로 구성된 그룹으로부터 선택되는
슬러리.
- 청구항 9. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질을 흡착하는 능력을 향상시키기 위해 상기 일부의 연마 입자들을 예비처리한 슬러리.
- 청구항 10. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질을 흡수하는 연마 입자의 능력을 향상시키기에 충분한 양의 산화제로 상기 일부의 연
마 입자들을 예비처리한 슬러리.
- 청구항 11. 제 10 항에 있어서,
상기 산화제가 질산제2철인 슬러리.
- 청구항 12. 제 1 항에 있어서,
수불용성 중합체 입자를 추가로 포함하는 슬러리.
- 청구항 13. 제 1 항에 있어서,
계면활성제 미셀을 추가로 포함하는 슬러리.
- 청구항 14. 제 2 항에 있어서,
상기 연마 입자의 입자크기가 약 30 내지 약 200nm인 슬러리.
- 청구항 15. 제 2 항에 있어서,
상기 연마 입자의 입자크기가 약 75 내지 약 100nm인 슬러리.
- 청구항 16. 제 1 항에 있어서,
상기 연마 입자가 알루미늄, 산화세륨, 실리카, 산화지르콘으로 구성된 그룹에서 선택되는 슬러리.
- 청구항 17. 제 1 항에 있어서,
수성 슬러리인 슬러리.
- 청구항 18. 제 1 항에 있어서,
2가 희토류 이온 또는 이의 콜로이드성 수산화물의 현탁액을 추가로 포함하는 슬러리.
- 청구항 19. 제 2 항에 있어서,
상기 연마 입자가 알루미늄, 산화세륨, 실리카, 산화지르콘으로 구성된 그룹에서 선택되는 슬러리.
- 청구항 20. 제 2 항에 있어서,
수성 슬러리인 슬러리.
- 청구항 21. 제 2 항에 있어서,
비-수성 슬러리인 슬러리.
- 청구항 22. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질이 폴리싱 파편을 분산시킬 수 있는 슬러리.
- 청구항 23. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질의 분자량이 약 500 내지 10,000인 슬러리.
- 청구항 24. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질이 음이온성이고, 이의 분자량이 약 1,000 내지 약 5,000인 슬러리.
- 청구항 25. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질이 음이온성이고, 이의 분자량이 약 2,000인 슬러리.
- 청구항 26. 제 2 항에 있어서,
2가 희토류 이온 또는 이의 콜로이드성 수산화물의 현탁액을 추가로 포함하는 슬러리.
- 청구항 27. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자전해질의 분자량이 약 1,000 내지 약 5,000이고, 양이온성인 슬러리.
- 청구항 28. 제 2 항에 있어서,
상기 농도가 15 내지 약 25%인 슬러리.
- 청구항 29. 연마 조성물에 있어서,
연마 입자와 상기 연마 입자에 관한 전하와 상이한 전하의 이온 잔기를 갖는 고분자전해질을 포함하고,

상기 고분자전해질의 농도가 상기 연마 입자의 약 5 내지 약 50중량%인 연마 조성물.

청구항 30. 슬러리의 제조 공정에 있어서,

고분자전해질을 연마 입자를 함유하는 슬러리에 첨가함으로써 상기 일부의 연마 입자들을 동일반응계에서 피복함을 포함하는 제 2 항의 슬러리를 제조하는 공정.

청구항 31. 슬러리의 제조 공정에 있어서,

연마 입자의 일부를 예비피복하고, 이어서 예비피복된 연마 입자를 상기 연마 입자의 나머지 부분의 슬러리와 혼합함으로써 상기 슬러리를 생산하는 제 2 항의 슬러리의 제조 공정.

청구항 32. 슬러리의 제조 공정에 있어서,

연마 입자의 일부를 예비처리하여 이들이 슬러리로부터의 고분자전해질의 흡착에 보다 감수성이 되도록 하는 것을 포함하는 제 2 항의 슬러리의 제조 공정.

청구항 33. 표면을 폴리싱하는 방법에 있어서,

연마 입자를 포함하고 법선 변형력 효과를 나타내는 슬러리를 표면에 제공하고, 이를 폴리싱 패드와 접촉시켜 상기 표면을 평면화 하는 것을 포함하는, 표면을 폴리싱하는 방법.

청구항 34. 제 33 항에 있어서,

상기 폴리싱 패드가 강성 폴리싱 패드인 방법.

청구항 35. 표면을 폴리싱하는 방법에 있어서,

연마 입자와 상기 연마 입자에 관한 전하와 상이한 전하의 이온 잔기를 갖는 고분자전해질 - 상기 고분자전해질의 농도는 상기 연마 입자의 약 5 내지 약 50중량%이다 - 을 포함하는 슬러리를 표면에 제공하고, 이를 폴리싱 패드와 접촉시킴으로써 상기 표면을 평면화함을 포함하는, 표면을 폴리싱하는 방법.

청구항 36. 제 35 항에 있어서,

상기 폴리싱 패드가 강성 폴리싱 패드인 방법.

청구항 37. 제 35 항에 있어서,

상기 고분자전해질이 추가로 폴리싱 파편을 분산시킴으로써 상기 파편에 의해 초래되는 스크래치를 감소시키는 방법.

청구항 38. 제 35 항에 있어서,

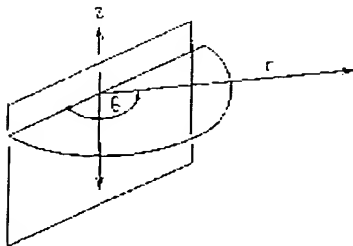
상기 표면이 극소 전자 공학 웨이퍼인 방법.

청구항 39. 제 35 항에 있어서,

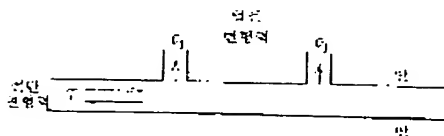
상기 표면이 거울 또는 렌즈인 방법.

도면

도면1

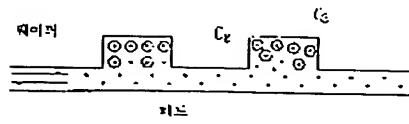


도면2



도면3

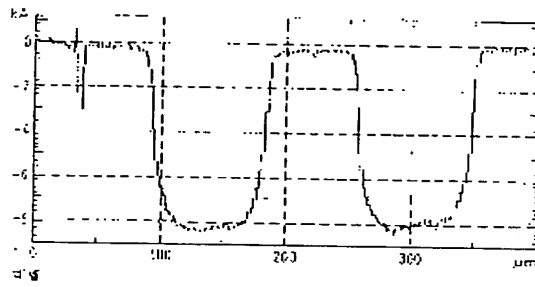
- 고분자이온으로 리튬의 전이 입자
- 이온화된 전이 입자



도면4



도면5



도면6

